



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 135 541** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 09 K 5/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97120359/04, 10.12.1997

(24) Дата начала действия патента: 10.12.1997

(46) Дата публикации: 27.08.1999

(56) Ссылки: RU 96104188 A1, 20.11.97. RU 2013431 C1, 30.05.94. EP 492777 A2, 01.07.92. WO 91/16390 A1, 31.10.91.

(98) Адрес для переписки:
197198, Санкт-Петербург, пр.Добролюбова 14,
РНЦ "Прикладная химия" первому
зам.генер.директора Русанову В.Б.

(71) Заявитель:
Российский научный центр "Прикладная химия"

(72) Изобретатель: Баранов В.Г.,
Зотиков В.С., Максимов Б.Н., Плотников
В.Т., Самойленко В.И., Семенов Б.Е., Трукшин
И.Г., Андреев В.И., Молчанов О.Н.

(73) Патентообладатель:
Российский научный центр "Прикладная химия"

(54) КОМПОЗИЦИЯ ХЛАДАГЕНТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к смесевым хладагентам, используемым в бытовом, торговом и промышленном оборудовании. Композиция содержит, об.-%: пентафторэтан 15-70; гептафторпропан 20-70; одно из соединений, выбранных из группы, содержащей пропан, бутан, изобутан, дифторэтан, гексафторпропан,

тетрафторэтан, октафторциклобутан 1-20. Смесевой хладагент более универсален и перспективен, чем известные, предназначенные для сервисного обслуживания в холодильной технике вместо применяемого хладона 12, наиболее широко используемого в холодильной промышленности. 3 табл.

RU 2 135 541 C1

RU 2 135 541 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 135 541** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 09 K 5/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97120359/04, 10.12.1997

(24) Effective date for property rights: 10.12.1997

(46) Date of publication: 27.08.1999

(98) Mail address:
197198, Sankt-Peterburg, pr.Dobroljubova 14,
RNTs "Prikladnaja khimija" pervomu
zam.gener.direktora Rusanovu V.B.

(71) Applicant:
Rossijskij nauchnyj tsentr "Prikladnaja khimija"

(72) Inventor: Barabanov V.G.,
Zotikov V.S., Maksimov B.N., Plotnikov
V.T., Samojlenko V.I., Semenov B.E., Trukshin
I.G., Andreev V.I., Molchanov O.N.

(73) Proprietor:
Rossijskij nauchnyj tsentr "Prikladnaja khimija"

(54) **COMPOSITION OF COOLING AGENT**

(57) Abstract:

FIELD: domestic, trade and industrial
equipment. SUBSTANCE: composition
comprises, vol.%, pentafluoroethane, 15-70;
heptafluoropropane, 20- 70; one of compounds
selected from group consisting of propane,
butane, isobutane, difluoroethane,

hexafluoropropane, tetrafluoroethane,
octafluorocyclobutane, 1-20. Mixed cooling
agent is more universal and promising than
those known in the art, particularly cooling
agent 12 widely used in refrigeration
industry. EFFECT: improved composition of
the cooling agent. 3 tbl

RU 2 135 541 C1

RU 2 135 541 C1

Изобретение относится к составу озонобезопасного негорючего хладагента, предназначенного для применения в холодильной технике вместо запрещенных хлорфторуглеродов (ХФУ), согласно Монреальскому протоколу.

В настоящее время в качестве заменителя R12 в бытовой холодильной технике применяется R134a, смеси углеводородов или дифторэтан с изобутаном (C1). Однако, такие хладагенты мало пригодны для ретрофита действующего на R12 оборудования из-за пожароопасности или несовместимости с компрессорным маслом. Известна также озонобезопасная композиция CM1, которая содержит R218, обладающий экстремально высоким показателем парникового эффекта (GWP > 34000), поэтому, в связи с ужесточением экологических требований к этому показателю перспективы широкого применения таких веществ должны быть ограничены. Известны из патентной документации композиции хладагентов на основе дифторхлорметана (хладон 22), предназначенные для замены хладона-12, например:

1. Патент N (WO92-12216)

Предложен состав хладагента, вес. %:

Хладон 22 (дифторметан) - 41 - 71

Изобутан - 2 - 20

Хладон 142b (1,1-дифтор-1-хлорэтан) - 21 - 51

Предложенный многокомпонентный хладагент обладает приемлемым уровнем холодопроизводительности в холодильном оборудовании и кондиционерах воздуха, обладает хорошей совместимостью с маслами, имеет ODP = 0,05.

2. Патент N (WO92-16596).

Хладагент состава, вес. %:

Хладон 22 (дифторхлорметан) - 65 - 75

Хладон 125 (пентафторэтан) - 15 - 25

Пропан - 5 - 15

Хладагент нетоксичен, невоспламеняемый с низким коэффициентом сжатия, обладает хорошей совместимостью с маслом.

3. Патент N 2013431 (фирма Санио Электрик Лтд.). Фирма предлагает композицию хладагента, содержащую смесь галогенированных углеводородов, в состав которой входят:

фтордихлорметан (R21) и по крайней мере одно фторалкильное соединение из группы: трифторметан (R23); пентафторэтан (R125); хлордифторметан (R22); -1,1 - дифтор-1-хлорметан (R142b); при соотношении компонентов, мас. %:

Фтордихлорметан - 0,1 - 50,0

Фторалкильное соединение - 50 - 99,9

Предложенные составы мало совместимы с маслами различных классов, минеральными, полиэфирными. Наиболее близким по существу решаемой задачи является изобретение "композиция хладагента" (заявка Российской Федерации N 96104188/04, 20.11.97), которое рассматривается нами как прототип. Композиция хладагента содержит дифторхлорметан, фтордихлорметан, пропан, или бутан, или изобутан, или одно фторалкильное соединение из группы: тетрафторэтан (R134a или R134); трифторэтан (R143a); дифторэтан (R152a); диформетан (R32); гептафторпропан (R227); гексафторпропан (R236); октафторциклобутан

(RC318), при следующем соотношении компонентов, об. %:

Дифторхлорметан - 45 - 80

Фтордихлорметан - 15 - 40

пропан, или бутан, или изобутан, или одно фторалкильное соединение из группы тетрафторэтан, трифторэтан, дифторэтан, диформетан, гептафторпропан, гексафторпропан, октафторциклобутан - 0,1 - 25,0

Несмотря на то, что этот смесевой хладон более универсален и перспективен, чем известные, предназначенные для сервисного обслуживания холодильников, работающих, как на хладоне 12, так и на хладоне 134a, однако, надо отметить, что смесевые композиции на основе переходных хладагентов R22, R21, R142b, R124 и др., предлагаемые для ретрофита действующих холодильных машин, мало перспективны во вновь изготавливаемом оборудовании.

Задача изобретения состоит в создании озонобезопасной композиции с низким GWP на базе компонентов, производимых в России, которая могла использоваться в качестве ретрофита и в перспективе могла применяться и в качестве хладагента вновь изготовленного оборудования. Последнее связано с тем, что при освоении R134a в качестве универсального заменителя R12 во всех видах холодильной техники обнаружено, что по эксплуатационным свойствам, экологической и пожарной безопасности он во многих случаях уступает смесевым композициям. При разработке композиции исходными требованиями являлись:

- нулевой показатель ODP

- показатель парникового эффекта GWP должен быть менее, чем у R134a

- пожаробезопасность

- ПДК на уровне R12 и R134a

- совместимость с конструкционными материалами

- относительная молекулярная масса 110-120

- совместимость с разрабатываемыми в России маслами

- наличие отечественной сырьевой базы для производства композиции

- минимизация конструктивных изменений при использовании в качестве ретрофита бытового, торгового и промышленного холодильного оборудования

- композиция должна быть пригодна для ретрофита оборудования, работающего на R12.

Для решений этой задачи предложен хладагент на базе фторуглеродов и углеводородов, обеспечивающий возможность эксплуатации и сервисного обслуживания оборудования, работающего на ХФУ.

Поскольку большинство известных ретрофитных смесей на основе R22 (см. таблицу 1) имеют молекулярную массу менее 100 ед., применение их в оборудовании с центробежными насосами, работающими на R12, приводит к значительному снижению производительности. Поэтому в качестве основы была выбрана композиция R125 - R227, обеспечивающая возможность получения хладагентов с относительной молекулярной массой, близкой к R12, с учетом введения в состав третьей составляющей с меньшей молекулярной

массой (R152a, R290, R600 и др.).

При выборе состава композиции для конкретного применения производился термодинамический расчет характеристик холодильного цикла, экспериментально определялись зависимость $P_{\text{нас}} - T$ и возгораемость смесей (при введении в состав R152a или углеводородов); совместимость с компрессорными маслами и конструкционными материалами. После соответствующей корректировки состава проводились испытания композиции в действующем холодильном оборудовании.

В результате проведенных исследований установлено, что зависимость $P_{\text{нас}} - T$ можно регулировать в широких пределах, обеспечивая $T_{\text{кпл}}$ от -28 до -46°C путем изменения соотношения компонентов.

Некоторые из результатов определения зависимости $P_{\text{нас}} - T$ приведены в табл. 2.

Из представленных данных следует, что кривая для одной из композиций близка к аналогичной для R12. Возгораемость смесей также зависит от состава.

Смеси R125 - R227 практически любого соотношения переходят в разряд горючих при введении R152a свыше 40% или углеводородов выше 18-20%. Длительная надежная эксплуатация холодильного оборудования достигается при обеспечении совместимости хладагента с компрессорным маслом, так как при плохой совместимости возможна сепарация масла в испарителе, нарушение возврата масла в компрессор и преждевременный выход его из строя. Экспериментально установлено, что основа композиции R125 - R227 совместима с полиэфирным маслом ХФС134, но практически не растворяется в минеральном ХФ 12-16. При добавке к основе R152a до 40% растворимость в минеральном масле возрастает незначительное, а при введении углеводородов выше 10-12% композиция становится совместимой.

Из данных табл. 2 следует, что при содержании основной составляющей R227 - R125 в композиции до 90 об.% и введении третьей составляющей в количестве 10 об.% и выше удается создать трехкомпонентные смеси по функциональной характеристике $P_{\text{нас}} - T$, подобные известным хладагентам R12, R22 или R502. На основании выполненных расчетных и

экспериментальных исследований были выбраны композиции для изучения их в качестве хладагентов в работающих на R12 холодильниках.

Для испытаний использовались бытовые холодильники, сконструированные под хладон 12 и заправленные компрессорным минеральным ХФ12-16 или полиэфирным маслом ХФС 134. Перед испытаниями агрегаты холодильников вакуумировались до остаточного давления 5 - 10 мм рт.ст. и заправлялись хладоном 12 или исследуемыми смесевыми композициями.

Доза заправки композициями составляла 0,8 - 0,9 дозы заправки моно-компонентом по паспорту. Результаты этих испытаний приведены в табл. 3. Результаты экспериментальных испытаний холодильников со смесевым хладагентом на основе R227 - R125 подтверждают возможность применения исследуемой композиции взамен R12, наиболее широко применяющегося в холодильной технике.

Все исследования смеси при использовании взамен R12 обеспечивают безотказность работы холодильников на режимах, близких к расчетным. Но с увеличением содержания R125 в смесевой основе давление на линии нагнетания компрессора возрастает поэтому предпочтительным составом, обеспечивающим возможность эксплуатации оборудования в режиме, близком к расчетному для R12, является композиция (об.%):

Гептафторпропан - 40 - 60

Пентафторэтан - 20 - 50

Изобутан (R600a) - 15 - 18

Однако, это не исключает использования в качестве третьей составляющей R152a или RC318, пропана или бутана.

Формула изобретения:

Композиция хладагента, содержащая гептафторпропан, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит пентафторэтан и одно из соединений, выбранных из группы, содержащей пропан, бутан, изобутан, дифторэтан, гексафторпропан, тетрафторэтан, октафторциклобутан при следующем соотношении компонентов, об.%:

Гептафторпропан - 20 - 70

Пентафторэтан - 15 - 70

Одно из соединений, выбранных из вышеописанной группы - 1 - 20

Таблица 1

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗВЕСТНЫХ СМЕСЕВЫХ ХЛАДАГЕНТОВ

Индекс хладагента	Химический состав	Молек. вес	Ткип., °С	ODP	Аналог
R401A	R22/124/152a (53/34/13)	93.4	-32.2	0.03	R12
R401B	R22/124/152a (61/28/11)	91.9	-33.9	0.03	R12
R401C	R22/124/152a (33/52/15)	101.0	-28.3	0.03	R12
R409A	R22/124/142b (60/25/15)	97.5	-34.2	0.05	R12
R402A	R22/125/290 (38/60/2)	101.6	-49.0	0.03	R502
R402B	R22/125/290 (60/38/2)	94.7	-47.4	0.03	R502
R408A	R22/125/143a (47/7 /46)	97.0	-43.5	0.02	R502
R404A	R125/143a/134a (44/52/4)	97.0	-48.0	0.00	R502
R407a	R32/125/134a (20/40/40)	90.1	-45.5	0.00	R502
R407b	R32/125/134a (10/70/20)	102.9	-47.7	0.00	R502

RU 2135541 C1

RU 2135541 C1

Таблица 2

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ КОМПОЗИЦИЙ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Темпе- ратура, °C	Давление, кгс/см ² для составов композиций, об. %							
	R227-35,2	R227-35,2	R227-35,2	R227-35,2	R227-35,2	R227-35,2	R227-35,2	R227-35,2
-30	1.02	1.16	1.17	1.54	1.79	1.85		
-25	1.50	1.67	1.55	2.06	2.36	2.43		
-20	2.10	2.19	2.15	2.58	2.99	3.10		
-15	2.60	2.74	2.60	3.10	3.63	3.72		
-10	3.08	3.22	3.10	3.69	4.36	4.42		
-5	3.63	3.76	3.55	4.42	5.09	5.10		
0	4.20	4.35	4.01	5.13	5.72	5.92		
5	4.72	5.00	4.60	5.92	6.63	6.81		
10	5.35	5.63	5.25	6.70	7.55	7.93		
15	6.02	6.52	6.24	7.60	8.61	8.83		
20	7.00	7.60	7.28	8.65	10.01	10.45		
25	8.19	8.45	8.30	10.15	11.40	11.80		
30	9.48	10.03	9.40	11.50	12.43	13.61		
35	10.70	11.40	10.50	13.00	14.35	15.92		
40	12.20	13.00	10.80	14.40	16.30	17.21		
45	13.80	14.78	13.15	16.80	18.25	19.12		
50	15.30	16.50	14.55	18.20	20.40	21.38		

Таблица 3

РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ХОЛОДИЛЬНИКОВ СО СМЕСЕВЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 20-25°C.

Марка холодиль- ника	Хладагент композиция	Состав композиции, %об			Компрес- сорное масло	Давление, кг/см ² (компрессор)			Температура, °C			Расход элек- троэн. в квтчас в сут.
		R227	R125	3-й компонент		линия нагн.	линия всас.	мороз. камера	холод камера	КРВ		
Мир 101-2	R12	-	-	-	Минерал.	8.6	0.1	-18-	-19	8 - 10	0.4	1.7
	композиция	69	15	R600a-16	XØ12-16	10.1	0.2	-17-	-20	6 - 8	0.5	1.5
	композиция	35	51	R600a-14	XØ12-16	11.2	0.2	-15-	-20	6 - 8	0.5	1.6
	композиция	19	66	R600a-15	XØ12-16	14.6	0.1	-15-	-25	6 - 8	0.4	1.3
	композиция	60	25	R290 -15	XØ12-16	12.2	0.2	-18-	-25	8 - 10	0.6	1.7
	композиция	35	45	R290 -20	XØ12-16	16.1	0.2	-18-	-22	6 - 8	0.7	1.7
Минск 16Е	R134a	-	-	-	Полиэфир	9.2	0.2	-18-	-20	8 - 10	0.5	1.7
	композиция	15	75	R152a-10	XØ134	14.7	0.2	-25-	-30	6 - 7	0.7	1.9
	композиция	20	70	R318c-10	XØ134	15.2	0.1	-17-	-18	8 - 10	0.7	2.0
	композиция	50	30	R134a-20	XØ134	13.2	0.2	-18-	-20	10-12	0.6	1.8
	композиция	60	20	R134a-20	XØ134	12.1	0.1	-16-	-20	8 - 10	0.5	1.7
	композиция	35	45	R290 -20	XØ134	15.8	0.2	-18-	-	8 - 12	0.6	1.8
	композиция	70	15	R236 -15	XØ134	10.2	0.1	-17-	-20	6 - 8	0.5	1.6
	композиция	35	50	R236 -15	XØ134	11.8	0.2	-15-	-18	8 - 10	0.5	1.6
	композиция	60	20	R290 -20	XØ134	12.3	0.2	-15-	-20	8 - 11	0.6	1.7